



## AUSLEGESCHRIFT 1 062 253

F 23371 IVb/12q

BEST AVAILABLE COPY

ANMELDETAG: 29. JUNI 1957

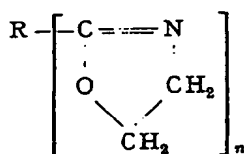
BEKANNTMACHUNG  
DER ANMELDUNG  
UND AUSGABE DER  
AUSLEGESCHRIFT:

30. JULI 1959

1

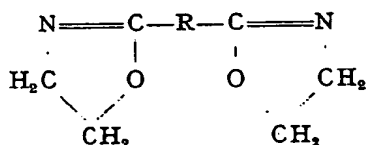
Es ist bekannt, daß der Oxazolinring gegenüber anorganischen Säuren unter bestimmten Bedingungen unbeständig ist, wobei Aufspaltung des Ringes an der Sauerstoffbrücke eintritt, die meist zu den in  $\beta$ -Stellung substituierten n-Alkylsäureamiden führt. So wird z. B. durch Hydrolyse mit verdünnter Mineralsäure das  $\beta$ -Oxäthylamid, mit äquimolaren Mengen Bromwasserstoff das  $\beta$ -Bromäthylamid gewonnen.

Es wurde nun gefunden, daß man eine Aufspaltung des Oxazolinringes unter Ausbildung von Äther- bzw. Thioäther- und Carbonsäureamidgruppen erreicht, wenn man Oxazolinverbindungen der Formel



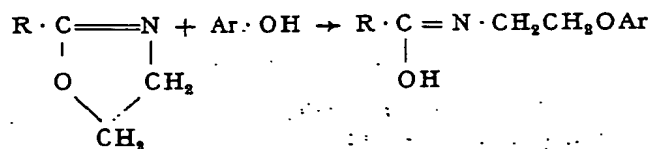
wobei R einen aliphatischen, cycloaliphatischen, araliphatischen, aromatischen oder heterocyclischen Rest, der auch substituiert sein kann, bedeutet und  $n = 1$  oder 2 ist, mit Phenolen bzw. Thiophenolen unter Ausschluß von Wasser umsetzt.

Man erhält besonders wertvolle Verbindungen, wenn man Bisoxazolinylverbindungen der Formel



mit Diphenolen umsetzt.

Die Reaktion verläuft beispielsweise nach folgendem Schema:



Es werden also n-acylierte Aminoäther erhalten, die sich vom 1,2-Aminooxyäthan ableiten. Die Umsetzung

## Verfahren zur Herstellung von äther- bzw. thioäther- und carbon-säureamidgruppenhaltigen Verbindungen

Anmelder:

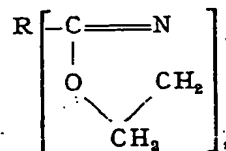
Farbwerke Hoechst Aktiengesellschaft  
vormals Meister Lucius & Brüning,  
Frankfurt/M., Brüningstr. 45

Dr. Alfred Jaeger, Frankfurt/M.-Unterliederbach,  
ist als Erfinder genannt worden

2

stellt eine einfache Additionsreaktion dar, bei der keine Nebenprodukte entstehen und die sich durch Einhaltung bestimmter Temperaturgrenzen, die von den Umsetzungs-komponenten abhängen und die sich leicht ermitteln lassen, in geeigneter Weise regeln läßt.

Als Oxazolinverbindungen eignen sich in 2-Stellung durch einen organischen Rest substituierte Oxazoline der Formel



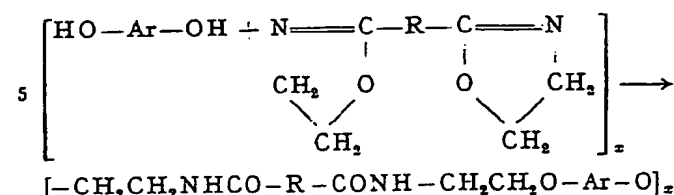
wobei R einen aliphatischen, cycloaliphatischen, araliphatischen, aromatischen oder heterocyclischen Rest bedeutet, der außerdem seinerseits substituiert sein kann, und  $n = 1$  oder 2 ist. Es seien beispielsweise genannt: 2-Äthyl-oxazolin, 2-Cyclohexyl-oxazolin, 2-Cinnamyl-oxazolin, 2-Phenyl-oxazolin, 2-(4-Nitrophenyl)-oxazolin, 2-Furyl-oxazolin, 1,4-Bis-[oxazolinyl-(2)]-benzol, 2-Benzyl-oxazolin, 1,4-Bis-oxazolinyl-(2)-butan, 2-Naphthyl-oxazolin.

Als Phenole bzw. Thiophenole kommen alle aromatischen Oxy- bzw. Thioverbindungen in Betracht, die noch sauren

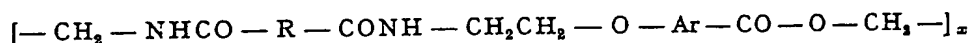
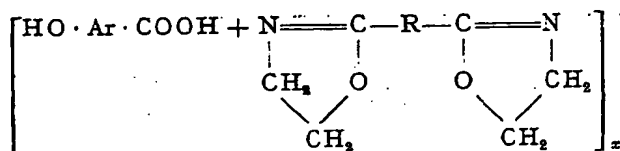
Charakter zeigen und sich in wasserfreiem Zustand zur Umsetzung bringen lassen. Im besonderen seien genannt: Phenol, Kresol, Xylenol, Naphthol, Thiophenol, Thio-kresol. Auch Polyphenole können verwendet werden, wie beispielsweise Oxyhydrochinon, Pyrogallol, Phloro-glucin. Vor allem sind Diphenole, wie Hydrochinon, Brenzkatechin, Resorcin, 1,5-Dinaphthol, Dioxyanthra-cene für die Umsetzung geeignet. Ferner sind für die Umsetzung geeignet carboxylgruppenhaltige Phenole, wie z. B. Oxybenzoesäure.

Werden z. B. Diphenole mit Bis-oxazolinyilverbindungen umgesetzt, so gelangt man zu langkettigen Verbindungen, die in regelmäßiger und abwechselnder Reihenfolge die

Äther- und Carbonsäureamidgruppe im Molekül enthalten:



Bei Anwendung carboxylgruppenhaltiger Phenole, wie p-Oxy-benzoesäure, auf Bis-oxazolinverbindungen treten außerdem noch Carbonsäureestergruppen in das Molekül ein:



Die nach dem beschriebenen Verfahren erhältlichen Produkte aus Mono-oxazolin sind Zwischenprodukte z. B. für Farbstoffe und Schädlingsbekämpfungsmittel, während die Polyadditionsprodukte sich in mannig-faltiger Weise verformen lassen und wertvolle Rohstoffe zur Herstellung von Fasern und Folien darstellen.

Die nachfolgenden Beispiele erläutern das Verfahren:

#### Beispiel 1

20,0 g 2-Phenyl-oxazolin und 25,5 g Phenol werden 7 Stunden unter Rückfluß auf 250°C Badtemperatur erhitzt. Der Kolbeninhalt wird im Vakuum destilliert und nach einem Phenolverlauf der  $\beta$ -Benzoylamino-äthylphenyläther vom Kp.  $\pm 5^\circ\text{C}$  gewonnen. Aus 50%iger Essigsäure umkristallisiert, erhält man weiße Nadeln vom Fp. 98°C.

#### Beispiel 2

20,0 g 1,4-Bis-oxazolinylnbenzol und 35,0 g Phenol werden 7 Stunden unter Rückfluß auf 240 bis 250°C Badtemperatur erhitzt. Nach dem Erkalten wird der Phenolüberschuß mit 32%iger Natronlauge herausgelöst und der Rückstand aus viel Alkohol oder wenig Butanol umkristallisiert. Man erhält das N,N'-Di-( $\beta$ -phenoxy-äthyl)-terephthalsäurediamid vom Fp. 197 bis 198°C.

#### Beispiel 3

50,0 g Phenyl-oxazolin und 18,6 g Hydrochinon werden 2 Stunden bei 240°C Badtemperatur verschmolzen. Das dabei entstehende 1,4-Di-( $\beta$ -benzoylaminoäthoxy)-benzol wird mit Alkohol und Kohle aufgeköcht, gereinigt und schließlich aus Eisessig oder Anisol umkristallisiert. Fp. 191°C.

#### Beispiel 4

21,6 g Bis-oxazolinylnbenzol und 11,0 g Hydrochinon werden nach gutem Mischen durch langsames Anheizen im Stickstoffstrom geschmolzen und 30 Minuten bei 240°C nachgerührt. Man erhält ein rasch erstarrendes Polyaddukt, das sich aus der Schmelze zu Fäden verarbeiten läßt.

#### Beispiel 5

297 g Phenyl-oxazolin und 138 g p-Oxybenzoesäure werden 90 Minuten unter Stickstoff bei 280°C verrührt.

Das nach dem Erkalten erstarrende Reaktionsgemisch wird aus Alkohol umkristallisiert. Man erhält etwa 330 g des 4-( $\beta$ -Benzoylamino-äthoxy)-benzoesäure-( $\beta$ -benzoyl-aminoäthyl)-esters vom Fp. 185°C.

#### Beispiel 6

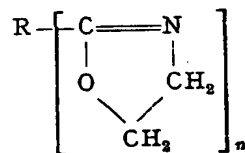
200 g 2-Phenyl-oxazolin und 300 g Thiophenol werden 7 Stunden unter Rückfluß bei 230 bis 240°C Badtemperatur erhitzt. Die beim Erkalten erstarrende Schmelze wird aus Alkohol umkristallisiert, und man erhält  $\beta$ -Benzoylamino-äthylphenylsulfid vom Fp. 100,5°C.

#### Beispiel 7

14,4 g  $\beta$ -Naphthol ( $\frac{1}{10}$  Mol) und 25,4 g Butyl-oxazolin ( $\frac{2}{10}$  Mol) werden 7 Stunden unter Rückflußkühlung, Rühren und Einleitung von Stickstoff auf 200°C Badtemperatur erhitzt. Die erkaltete Schmelze wird mit wäßriger 5- bis 10%iger Natronlauge warm ausgerührt und der verbleibende unlösliche Rückstand mehrmals aus Benzol umkristallisiert. Man erhält den  $\beta'$ -n-Pentanoyl-aminoäthyl- $\beta$ -naphthyl-äther vom Fp. 105°C.

#### PATENTANSPRUCH:

Verfahren zur Herstellung von äther- bzw. thio-äther- und carbonsäureamidgruppenhaltigen Verbindungen, dadurch gekennzeichnet, daß man Oxazolinverbindungen der Formel



wobei R einen aliphatischen, cycloaliphatischen, araliphatischen, aromatischen oder heterocyclischen Rest bedeutet, der außerdem seinerseits substituiert sein kann, und  $n = 1$  oder 2 ist, mit Phenolen und/oder Thiophenolen, vorzugsweise mit Diphenolen unter Ausschluß von Wasser umgesetzt.